

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 69/54

C 09 d, 3/68

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

12 o, 21

22 g,3/68

10

11

Offenlegungsschrift 2003 579

21

Aktenzeichen: P 20 03 579.4

22

Anmeldetag: 27. Januar 1970

43

Offenlegungstag: 9. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 28. Januar 1969

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 5659-69

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Toagosei Chemical Industry Co., Ltd., Tokio

Vertreter: Wallach, Dipl.-Ing. C.; Koch, Dipl.-Ing. G.; Haibach, Dr. T.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Kawaguchi, Takeo; Kato, Hiroyuki; Nagoya (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2003579

8 MÜNCHEN 2, 27. Jan. 1970

UNSER ZEICHEN: 12448 - Dr. Rei/Ré

Toagosei Chemical Industry Co., Ltd., Tokio /Japan

Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten, die leicht polymerisierbare Oligomere mit polyfunktionellen Gruppen darstellen, aus mindestens einer Dicarbonsäure, mindestens einem Diol und Acrylsäure. Der Ausdruck "Acrylsäure" umfaßt gewöhnliche Acrylsäure, Methacrylsäure und Gemische von Acrylsäure und Methacrylsäure. Der Ausdruck Polyester-Diacrylat umfaßt gewöhnliche Polyester-Diacrylate, Polyester-Dimethacrylate und Polyester-Acrylate-Methacrylate.

Zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten aus einer Dicarbonsäure, einem Diol und Acrylsäure ist ein Verfahren bekannt, bei dem die genannten Ausgangsverbindungen unter Verwendung eines azeotropen Entwässerungsmittels in Gegenwart eines Veresterungskatalysators und eines Polymerisationsinhibitors verestert werden, worauf nach Beendigung der Veresterungsreaktion das azeotrope Entwässerungsmittel entfernt wird. Beispielsweise ist in Doklady Akad. Nauk., S.S.S.R., 123, 282-284 (1958) oder Vyskomolekulyarnye Soedineniya 2, 441-446 (1960) angegeben, daß das vorstehend angegebene Polyester-Diacrylat oder -Dimethacrylat leicht durch Kondensation einer zweibasischen Säure, wie Malonsäure, mit Acrylsäure oder Methacrylsäure und Äthylenglykol erhalten werden kann, wenn Toluol oder Benzol als Lösungsmittel (azeotropes Entwässe-

runzungsmittel) verwendet wird, wobei in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, wie Schwefelsäure oder p-Toluolsulfosäure gearbeitet wird. Insbesondere ist dort angegeben, daß Dimethacrylat-bis-(äthylenglykol)-phthalat durch Vermischen von 0,5 Mol Phthalsäureanhydrid, 1 Mol Äthylenglykol, 1,05 Mol Methacrylsäure, 6g Schwefelsäure, 250 cm³ Toluol und 2g Hydrochinon und Umsetzung des so erhaltenen Gemisches bei einer Temperatur von 100 bis 120 °C erhalten werden kann, wobei das so erhaltene Dimethacrylat-bis-(äthylenglykol)-phthalat ein spezifisches Gewicht von 1,162, eine Säurezahl von 2,4, eine Veresterungszahl von 552 und eine Viskosität von 77 cps hat.

Da ein Polyester-Diacrylat ein leicht polymerisierbares Oligomer mit polyfunktionellen Gruppen ist, wird bei der Kondensationsreaktion ein Polymerisationsinhibitor verwendet. Die Art und die Menge des Polymerisationsinhibitors, der bei der Kondensationsreaktion verwendet wird, beeinflussen jedoch stark die Ausbeute und die Reinheit des gewünschten Oligomeren. Der bei der Kondensationsreaktion verwendete Polymerisationsinhibitor, der sich von den Polymerisationsinhibitoren zur Erhöhung der Lagerungsbeständigkeit unterscheidet, wird deshalb zugesetzt, um die Polymerisation des polymerisierbaren Monomeren und Oligomeren bei den Bedingungen der Kondensationsreaktion zu hemmen, wobei die Temperatur hoch und die Zusammensetzung des Reaktionssystems kompliziert ist. Im allgemeinen führt eine höhere Menge an dem bei der Kondensationsreaktion zugesetzten Polymerisationsinhibitor zu einer Erhöhung der Menge der in das Produkt gehenden Verunreinigungen sowie zu einer Verminderung der Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion. Deshalb sollte die Bildung von Polymerisaten durch eine möglichst geringe Menge eines Polymerisationsinhibitors verhindert werden.

Bei dem vorstehend angegebenen Verfahren wird jedoch Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor verwendet, und zwar in verhältnismäßig großen

2003579

Mengen, verglichen mit der Menge der Acrylsäure. Deshalb hat das vorstehend angegebene Verfahren den Nachteil, daß die Menge der Verunreinigungen im Produkt hoch und die Ausbeute an Produkt niedrig ist.

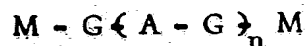
Erfindungsgemäß soll ein Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten in hoher Ausbeute geschaffen werden.

Weiterhin soll erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten mit hoher Reinheit geschaffen werden, die als Anstrichmassen, Vernetzungsmittel, Formmassen usw. ausgezeichnete Eigenschaften haben.

Andere Ziele und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung.

Es wurden Polymerisationsinhibitoren untersucht, die bei der Herstellung von Polyester-Diacrylaten aus Dicarbonsäuren, Diolen und Acrylsäure geeignet sind. Hierbei wurde überraschenderweise gefunden, daß Phenothiazin in sehr kleinen Mengen am wirksamsten bei der Verhinderung der Polymerisation ist, so daß mit seiner Hilfe ein Polyester-Diacrylat in hoher Ausbeute erhalten werden kann.

Polyester-Diacrylate, die aus mindestens einer Dicarbonsäure, mindestens einem Diol und Acrylsäure hergestellt sind, haben die nachstehende Strukturformel:



worin n eine ganze Zahl von nicht weniger als 1, A einen Dicarbonsäurerest, G einen Diolrest und M einen Acrylsäure- oder Methacrylsäurerest bedeuten. Der Polymerisationsgrad des Polyester-Diacrylats kann

durch Veränderung des Molverhältnisses zwischen der zweibasischen Säure und der einbasischen Säure eingestellt werden.

Die Menge des erfindungsgemäß zugesetzten Phenothiazins kann 1000 ppm, bezogen auf die Menge der Acrylsäure, oder weniger sein, um die Polymerisation der Acrylsäure zu verhindern. Es kann gewöhnlich in Mengen von etwa 100 bis 500 ppm vorliegen. Ist die Menge zu klein, so wird die Polymerisation nur unzureichend gehemmt; ist die Menge größer als etwa 1000 ppm, so vermindert sich die Reinheit des erhaltenen Polymeren, und die Polymerisationseigenschaften verschlechtern sich; weiterhin ist eine Reinigung des Polymeren in einer weiteren Stufe erforderlich.

Erfindungsgemäß werden als Dicarbonsäuren beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, 1,12-Dodecandicarbonsäure usw.; aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure usw., Maleinsäureanhydrid usw. verwendet. Diese Dicarbonsäuren können allein oder im Gemisch verwendet werden. Als Diole werden beispielsweise Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Dipropylenglykol, Neopentylglykol, Xylidenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol usw. verwendet. Diese Diole können allein oder im Gemisch verwendet werden.

Als Veresterungskatalysatoren sind erfindungsgemäß Schwefelsäure, p-Toluolsulfosäure, Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäure usw. geeignet. Die Menge des Katalysators, beispielsweise der Schwefelsäure, beträgt zweckmäßig 0,3 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Konzentration der Lösung.

Das erfindungsgemäß verwendete azeotrope Entwässerungsmittel ist beispielsweise Cyclohexan, n-Hexan, Benzol, Toluol, Xylol, Isopropyläther,

Trichloräthylen, Perchloräthylen usw. Die Menge des Entwässerungsmittels wird vorzugsweise so gewählt, daß die Konzentration an Polyester-Diacrylat nach der Umsetzung etwa 20 bis 50 Gew.-% beträgt. Ist die Menge des verwendeten azeotropen Entwässerungsmittels zu gering, so ist die Isolierung des gewünschten Produktes auf der anschließenden Auswaschstufe unzureichend, und es besteht die Gefahr, daß eine Polymerisation des Monomeren während der Kondensationsreaktion stattfindet. Ist dagegen die Menge des verwendeten azeotropen Entwässerungsmittels zu groß, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit niedrig, und die Gewinnung des gewünschten Produktes wird unwirtschaftlich.

Die Reaktionstemperatur hängt von der Art und der Menge des azeotropen Entwässerungsmittels ab, liegt jedoch gewöhnlich bei etwa 70 bis 120 °C.

Die Reaktionsdauer hängt von der Art und der Menge des Katalysators und von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, beträgt jedoch vorzugsweise 10 Stunden oder weniger.

Das Verfahren gemäß der Erfindung umfaßt ein einstufiges Verfahren und ein zweistufiges Verfahren. Das einstufige Verfahren wird beispielsweise wie folgt durchgeführt:

In ein mit Rührwerk, Wasserabscheider und Kühler versehenes Reaktionsgefäß werden mindestens eine Dicarbonsäure, mindestens ein Diol, Acrylsäure, ein Veresterungskatalysator, ein Polymerisationsinhibitor (Phenothiazin und ein azeotropes Entwässerungsmittel in bestimmten Anteilen eingefüllt. Unter Rühren und Erhitzen wird das Gemisch beim Sieden erhalten. Die Dämpfe des azeotropen Entwässerungsmittels und des Wassers werden im Kühler gekühlt, und das azeotrope Entwässerungsmittel und das Wasser werden voneinander im Wasserabscheider getrennt. Das abgetrennte azeotrope Entwässerungsmittel wird in das Reaktionsgefäß zu-

2003579

rückgeleitet, und das abgeschiedene Wasser wird aus dem System entfernt. Wenn die Wassermenge den berechneten Wert erreicht hat, ist die Umsetzung beendet. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit einer wäßrigen Alkalilösung und mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes gewaschen. Nach dem Waschen wird das azeotrope Entwässerungsmittel aus dem gewaschenen Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck wiedergewonnen, wobei ein Polyesterdiacrylat erhalten wird. Das so erhaltene Polyester-Diacrylat wird gegebenenfalls mit aktiver Tonerde, Aktivkohle oder dergleichen gereinigt. Auch wenn ein Teil des azeotropen Entwässerungsmittels im Produkt verbleibt, beeinflußt es nicht die Polymerisation des so erzeugten Oligomeren, wenn dieses weiterverarbeitet wird.

Das zweistufige Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Mindestens eine Dicarbonsäure, mindestens ein Diol, ein Veresterungskatalysator und ein azeotropes Entwässerungsmittel werden in bestimmten Anteilen in ein mit Rührwerk, Tropftrichter, Wasserabscheider und Kühler versehenes Reaktionsgefäß eingefüllt. Die Umsetzung wird in der gleichen Weise wie bei dem einstufigen Verfahren durchgeführt. Wenn die Wassermenge den berechneten Wert erreicht, wird eine bestimmte Menge Arcylsäure und Polymerisationsinhibitor (Phenothiazin) durch den Tropftrichter zugesetzt, und die Umsetzung wird so lange fortgesetzt, bis eine bestimmte Wassermenge abdestilliert ist. Dann wird das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie bei dem einstufigen Verfahren behandelt, wobei das Produkt erhalten wird.

Die Bedingungen, Arbeitsweisen usw., die bei der Durchführung des vorliegenden Verfahrens angewendet werden, sind an sich bekannt; es können aber auch andere, unterschiedliche Bedingungen, Arbeitsweisen usw. angewendet werden.

009831/1900

2003579

Die Erfindung ist anhand der nachstehenden Beispiele noch näher erläutert.

Beispiel 1

Ein Gemisch aus 600 g Benzol, 4 cm³ 98 %ige H₂SO₄, 59 g (0,5 Mol) Bernsteinsäure, 150 g (1 Mol) Triäthylenglykol, 90,5 g (1,05 Mol) Methacrylsäure und 0,06 g Phenothiazin wird in einen mit Rührwerk, Wasserabscheider und Kühler versehenen 1-Liter-Glaskolben eingefüllt und erhitzt. Der Dampf aus dem azeotropen Gemisch aus Benzol und Wasser wird abgekühlt, und die Flüssigkeit wird im Abscheider in Benzol und Wasser getrennt. Das gebildete Wasser wird aus dem System entfernt, und die Benzolschicht wird in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet.

Bei einer Reaktionstemperatur von 77-81 °C destillieren 97 % der theoretischen Wassermenge innerhalb von 5,5 Stunden ab. Das Reaktionsgemisch war homogen, und es wurden keine polymeren Substanzen gebildet.

Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird auf 30 °C abgekühlt und anschließend mit einer verdünnten wäßrigen Ammoniaklösung, die Ammoniumsulfat enthält, und dann mit einer wäßrigen Ammoniumsulfatlösung gewaschen. Dann wird das Benzol aus dem gewaschenen Reaktionsgemisch entfernt, indem das Gemisch bei einem Druck von etwa 100 - 10 mm Hg bei einer Temperatur von 40-55 °C 3 Stunden erwärmt wird, wobei 224 g eines gelben Produktes erhalten werden, das als Hauptbestandteil bis-(Triäthylenglykol)-succinat-dimethacrylat enthält. Die Viskosität dieses Produktes beträgt 70 c.p. (20 °C). Die Ausbeute beträgt 86,5 %.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 300 g Benzol, 2 cm³ 98 %ige H₂SO₄, 36,5 g (0,25 Mol)

2003579

Adipinsäure, 56,5 g (0,375 Mol) Triäthylenglykol, 21,5 g (0,25 Mol) Methacrylsäure und 0,01 g Phenothiazin wurde in einen mit Rührwerk, Wasserabscheider und Kühler versehenen 500-cm³-Kolben eingefüllt und erhitzt. Der Dampf des azeotropen Gemisches aus Benzol und Wasser wurde abgekühlt, und das Kondensat wurde im Abscheider in Benzol und Wasser getrennt. Das gebildete Wasser wurde aus dem System entfernt, und die Benzolschicht wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet.

Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 81-83 °C destillierten 96 % der theoretischen Wassermenge in 8 Stunden ab. Das Reaktionsgemisch war homogen, und es wurden keine polymeren Substanzen gefunden.

Das Reaktionsgemisch wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit einer alkalischen wäßrigen Lösung und anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes gewaschen. Das Benzol wurde aus dem gewaschenen Reaktionsgemisch entfernt, indem dieses bei einer Temperatur von etwa 40-50 °C unter einem Druck von etwa 100-10 mm Hg 3 Stunden erwärmt wurde. Es wurden 90,0 g eines gelben Produktes erhalten, dessen Hauptbestandteil Poly-(Triäthylenglykoladipat)-Dimethacrylat war (Kondensationsgrad $n = 2$). Die Viskosität dieses Produktes betrug 200 c.p. (20 °C). Die Ausbeute betrug 89,1 %.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 300 g Benzol, 6 g p-Toluolsulfosäure, 37 g (0,25 Mol) Phthalsäureanhydrid, 45 g (0,5 Mol) 1,4-Butandiol, 43 g (0,5 Mol) Methacrylsäure, 3,6 g (0,05 Mol) Acrylsäure und 0,02 g Phenothiazin wurden in einen mit Rührwerk, Wasserabscheider und Kühler versehenen 500-cm³-Kolben eingefüllt und dann erhitzt. Die Benzolschicht wurde in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet und das Wasser wurde aus dem System entfernt.

009831/1980

Bei einer Reaktionstemperatur von 83-85 °C destillierten 92 % der theoretischen Wassermenge in 6 Stunden ab. Das Reaktionsgemisch war homogen, und es konnten keine polymeren Substanzen gefunden werden.

Das Hauptprodukt war ein Gemisch aus bis-(1,4-Butandiol)-phthalat-dimethacrylat und bis-(1,4-Butandiol)-phthalat-methacrylat-acrylat und bis-(1,4-Butandiol)-phthalat-diacrylat.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 222,1 g (1,5 Mol) Phthalsäureanhydrid, 318,3 g (3,0 Mol) Diäthylenglykol, 238,0 g (3,3 Mol) Acrylsäure, 2000 g Toluol, 10 cm³ 98 %ige H₂SO₄ und 0,17 g Phenothiazin wurde in einen mit Rührwerk, Wasserabscheider und Kühler versehenen 3-Liter-Glaskolben eingefüllt und dann erhitzt. Der Dampf aus einem azeotropen Gemisch aus Toluol und Wasser wurde abgekühlt, und das Kondensat wurde im Wasserabscheider in Toluol und Wasser getrennt. Die Toluolschicht wurde in das Reaktionssystem zurückgeleitet, während die Wasserschicht aus dem System entfernt wurde.

Bei einer Destillationstemperatur von 102-112,4 °C destillierte die berechnete Wassermenge in 2,5 Stunden ab.

Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit einer alkalischen wäßrigen Lösung und anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes gewaschen. Nach dem Waschen wurde das Toluol aus dem gewaschenen Reaktionsgemisch entfernt, indem dieses bei einem Druck von 100 bis 5 mm Hg bei einer Temperatur von 25 bis 50 °C 3,5 Stunden in Gegenwart von Methoxyhydrochinon erwärmt wurde. Hierbei wurden 494 g eines gelben Produktes erhalten, dessen Hauptbestandteil bis-(Diäthylenglykol)-phthalat-diacrylat war. Die Visko-

2003579

sität dieses Produktes betrug 109 c.p. (25 °C) und die Ausbeute 95,1 %.

Beispiel 5

Ein Gemisch aus 59 g (0,5 Mol) Bernsteinsäure, 106 g (1,0 Mol) Diäthylenglykol, 600 g Benzol und 4 cm³ 98%ige H₂SO₄ wurde in einen mit Rührwerk, Wasserabscheider, Kühler und Tropftrichter versehenen 1-Liter-Glas Kolben eingefüllt und dann erhitzt. Das dampfförmige Gemisch aus Benzol und Wasser wurde im Kühler abgekühlt und im Wasserabscheider in Benzol und Wasser getrennt. Das abgeschiedene Benzol wurde in das Reaktionssystem zurückgeleitet, während das Wasser aus dem System entfernt wurde.

Bei einer Destillationstemperatur von 77-81 °C destillierte die berechnete Wassermenge in 2 Stunden ab. Dann wurde ein Gemisch aus 90,5 g (1,05 Mol) Methacrylsäure und 0,04 g Phenothiazin durch den Tropftrichter zugesetzt. Das abgeschiedene Benzol wurde in der gleichen Weise wie oben in das Reaktionssystem zurückgeleitet, während das Wasser aus dem System entfernt wurde.

Bei einer Destillationstemperatur von 81-84 °C destillierte die berechnete Wassermenge in 8 Stunden ab.

Das so behandelte Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen auf 30 °C mit einer alkalischen wäßrigen Lösung und anschließend mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gewaschen. Nach dem Waschen wurde das Benzol aus dem Reaktionsgemisch entfernt, indem dieses unter einem Druck von 100 bis 10 mm Hg 3 Stunden auf 40-55 °C erwärmt wurde. Es wurden 186,6 g eines gelben Produktes erhalten, dessen Hauptbestandteil bis-(Diäthylenglykol)-Succinat-dimethacrylat war. Die Viskosität dieses Produktes betrug

2003579

36 c.p. (20 °C), und die Ausbeute 86,8 %.

Vergleichsbeispiel

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit der Abweichung wiederholt, daß anstatt des Phenothiazins die in Tabelle I angegebenen Polymerisationsinhibitoren verwendet wurden und daß statt Schwefelsäure die in Tabelle I angegebenen Veresterungskatalysatoren verwendet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

| Polymerisationsinhibitor | Menge(g) | Veresterungskatalysator | Ergebnis |
|----------------------------|----------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydrochinon | 0,06 | H ₂ SO ₄ | 2 Stunden nach Beginn der Reaktion schied sich allmählich eine große Menge eines unlöslichen Polymerisats ab. |
| Hydrochinonmonomethyläther | " | " | 2 Stunden nach Beginn der Reaktion schied sich allmählich eine große Menge unlösliches Polymerisat ab. |
| N-Phenyl-β-naphthylamin | " | " | 2 Stunden nach Beginn der Reaktion begann sich ein Polymerisat zu bilden |
| Hydrochinon | 1,0 | " | 3 Stunden nach Beginn der Reaktion begann sich eine große Menge Polymerisat zu bilden. |
| Hydrochinon | 2,0 | " | 3,5 Stunden nach Beginn der Reaktion begann sich ein Polymerisat zu bilden |
| Hydrochinon | 1,0 | p-Toluolsulfosäure | 2,5 Stunden nach Beginn der Reaktion wurde eine verhältnismäßig große Menge eines unlöslichen Polymerisats abgeschieden |

Die Ergebnisse zeigen, daß das Phenothiazin einen ausgezeichneten Polymerisationsinhibitor bei der Herstellung von Polyester-Diacrylaten aus mindestens einer Dicarbonsäure, mindestens einem Diol und Acrylsäure darstellt.

- Patentansprüche -

009831/1980

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von Polyester-Diacrylaten durch Umsetzung mindestens einer Dicarbonsäure, mindestens eines Diols und Acryl- bzw. Methacrylsäure in Gegenwart eines Veresterungskatalysators und eines azeotropen Entwässerungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Phenothiazin als Polymerisationsinhibitor durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phenothiazin in Mengen von etwa 1000 p.p.m. (bezogen auf die Acryl- bzw. Methacrylsäure) oder weniger verwendet.

009831/1980

ORIGINAL INSPECTED